

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-327826

(43)Date of publication of application : 19.11.2003

(51)Int.Cl.

C08L 79/04
C08K 3/30
C08K 3/32
C08K 5/42
C08K 5/5317
C09J 11/00
C09J179/04
H01B 1/06
H01M 8/02
// H01M 8/10

(21)Application number : 2002-133113

(71)Applicant : TOYOBO CO LTD

(22)Date of filing : 08.05.2002

(72)Inventor : SAKAGUCHI YOSHIMITSU
KITAMURA KOTA
NAGAHARA SHIGENORI

(54) COMPOSITION CONTAINING ACIDIC GROUP-CONTAINING POLYBENZIMIDAZOLE-BASED COMPOUND AND ACIDIC GROUP- CONTAINING POLYMER, ION-CONDUCTIVE FILM, ADHESIVE, COMPOSITE MATERIAL AND FUEL CELL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a composition useful as a polymer electrolyte film capable of maintaining its ion-conductive characteristics at a high temperature for a long period by incorporating only a small amount of an acidic compound to a polybenzimidazole-based polymer excellent in heat resistance.

SOLUTION: This ion-conductive film having a high stability at a high temperature and maintaining a good ion-conductivity for a long period is obtained by a composition characterized by containing the polybenzimidazole-based compound having sulfonic acid group and/or phosphonic acid on a specific heterocyclic ring together with an inorganic acid and/or organic acid.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

09.02.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2003-327826
(P2003-327826A)

(43) 公開日 平成15年11月19日 (2003. 11. 19)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
C 0 8 L 79/04		C 0 8 L 79/04	A 4 J 0 0 2
C 0 8 K 3/30		C 0 8 K 3/30	4 J 0 4 0
3/32		3/32	5 G 3 0 1
5/42		5/42	5 H 0 2 6
5/5317		5/5317	
審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 11 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2002-133113(P2002-133113)

(22) 出願日 平成14年 5 月 8 日 (2002. 5. 8)

(71) 出願人 000003160

東洋紡績株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜 2 丁目 2 番 8 号

(72) 発明者 坂口 佳充

滋賀県大津市堅田二丁目 1 番 1 号 東洋紡
績株式会社総合研究所内

(72) 発明者 北村 幸太

滋賀県大津市堅田二丁目 1 番 1 号 東洋紡
績株式会社総合研究所内

(72) 発明者 永原 重徳

滋賀県大津市堅田二丁目 1 番 1 号 東洋紡
績株式会社総合研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 酸性基含有ポリベンズイミダゾール系化合物と酸性化合物を含有する組成物、イオン伝導膜、接着剤、複合体、燃料電池

(57) 【要約】

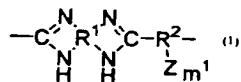
【課題】 本発明の目的は、耐熱性に優れたポリベンズイミダゾール系ポリマーに少量の酸化合物を含有するだけでも高温でのイオン伝導特性を長期にわたって維持することが出来る高分子電解質膜として有用な組成物を得ることにある。

【解決手段】 特定の芳香環上にスルホン酸基および／またはホスホン酸基を有するポリベンズイミダゾール系化合物とともに無機酸および／または有機酸を含有していることを特徴とする組成物により、高温での安定性が高く、長期にわたって良好なイオン伝導率を保つイオン伝導膜を得ることが出来た。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記の式(1)で示される構成成分を含むポリベンズイミダゾール系化合物とともに無機酸および/または有機酸を含有していることを特徴とする組成物。

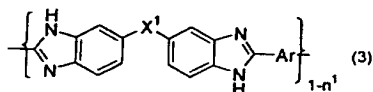
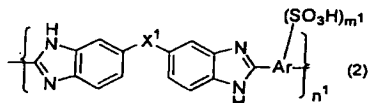
【化1】



(式(1)においては、 m^1 は1から4の整数を表し、 R^1 はイミダゾール環を形成できる4価の芳香族結合ユニットを、 R^2 は2価の芳香族結合ユニットを表し、 R^1 および R^2 はいずれも芳香環の単環であっても複数の芳香環の結合体あるいは縮合環であっても良く、安定な置換基を有していても良い。 Z は、スルホン酸基および/またはホスホン酸基を表し、その一部が塩構造となっても良い。)

【請求項2】 ポリベンズイミダゾール系化合物が下記の式(2)と式(3)で示される構造で表される結合ユニットを n^1 :($1-n^1$)のモル比で構成成分として含むことを特徴とする請求項1に記載の組成物。

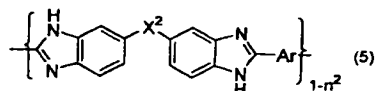
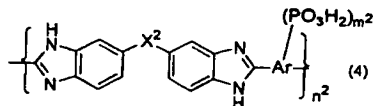
【化2】



(式(2)および式(3)においては、 m^1 は1から4の整数を表し、 Ar は2価の芳香族結合ユニットを表し、 X^1 は $-\text{O}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 、 $-\text{OPhO}-$ より群から選ばれる1種以上であり、 Ph は2価の芳香族結合ユニットを表すものとする。また、モル比は、 $0.2 \leq n^1 \leq 1.0$ の式を満たす)

【請求項3】 ポリベンズイミダゾール系化合物が下記の式(4)と式(5)で示される構造で表される結合ユニットを n^2 :($1-n^2$)のモル比で構成成分として含むことを特徴とする請求項1に記載の組成物。

【化3】



(式(4)および式(5)においては、 m^1 は1から4の整数を表し、 Ar は芳香族結合ユニットを表し、 X^2

は $-\text{O}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{OPhO}-$ より群から選ばれる1種以上であり、 Ph は2価の芳香族結合ユニットを表すものとする。また、モル比は、 $0.2 \leq n^2 \leq 1.0$ の式を満たす)

【請求項4】 無機酸および/または有機酸がリン酸、硫酸、有機スルホン酸、有機ホスホン酸系化合物から選ばれることを特徴とする請求項1から3のいずれかに記載の組成物。

【請求項5】 無機酸および/または有機酸の使用割合が、ポリマー中の窒素原子1モルに対して、 $0.1 \sim 5$ モルであることを特徴とする請求項1から4のいずれかに記載の組成物。

【請求項6】 請求項1から5のいずれかに記載の組成物を含有することを特徴とするイオン伝導膜。

【請求項7】 請求項6に記載のイオン伝導膜と電極とを含有することを特徴とする複合体。

【請求項8】 請求項7に記載の複合体を含有することを特徴とする燃料電池。

【請求項9】 請求項1から5のいずれかに記載の組成物を含有することを特徴とする接着剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、酸性基含有ポリベンズイミダゾール系化合物と酸化合物を構成成分とする高分子電解質膜として有用な組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 液体電解質のかわりに高分子固体電解質をイオン伝導体として用いる電気化学的装置の例として、水電解槽や燃料電池を上げることができる。これらに用いられる高分子膜は、カチオン交換膜としてプロトン導電率とともに化学的、熱的、電気化学的および力学的に十分安定なものでなくてはならない。このため、長期にわたり使用できるものとしては、主に米デュポン社製の「ナフィオン(登録商標)」を代表例とするパーフルオロカーボンスルホン酸膜が使用されてきた。しかしながら、 100°C を越える条件で運転しようすると、膜の含水率が急激に落ちるほか、膜の軟化も顕著となり燃料電池として十分な性能を発揮することはできない。また、膜のコストが高すぎることも燃料電池技術の確立の障害として指摘されている。

【0003】 このような欠点を克服するため、芳香族環含有ポリマーにスルホン酸基を導入した高分子電解質膜が種々検討されている。例えば、ポリアリアルエーテルスルホン酸をスルホン化したもの(Journal of Membrane Science, 83, 211(1993))、ポリエーテルエーテルケトンスルホン酸化したもの(特開平6-93114)、スルホン化ポリスチレン等である。しかしながら、ポリマーを原料として芳香環上に導入されたスルホン酸基は酸または熱により脱スルホン酸反応が起こりやすく、燃料電

池用電解質膜として使用するには耐久性が十分であるとは言えない。

【0004】高耐熱、高耐久性のポリマーとしてはポリベンズイミダゾールなどの芳香族ポリアゾール系のポリマーが知られており、これらのポリマーにスルホン酸基を導入して上記目的に利用することが考えられる。このようなポリマー構造として、スルホン酸を含有したポリベンズイミダゾールについては、UnoらのJ. Polym. Sci., Polym. Chem., 15, 1309(1977)における3, 3'-ジアミノベンジジンと3, 5-ジカルボキシベンゼンスルホン酸または2, 5-ジカルボキシベンゼンスルホン酸から合成するものが、USP-5312895では1, 2, 4, 5-ベンゼンテトラミンと2, 5-ジカルボキシベンゼンスルホン酸を主成分として合成するものが報告されている。しかしこれらの報告では、スルホン酸含有ポリベンズイミダゾールの溶解性や耐熱性などには注意が向けられているが、電解質膜用途などスルホン酸基が持つ電気化学的特性について顧みられることはなかった。特に、これらの物は、耐熱性、耐溶剤性、機械的特性とイオン伝導特性を両立させる点で劣り、高分子電解質膜などには使用するには不適であった。

【0005】また、スルホン酸基よりは耐熱性に優れると考えられるホスホン酸基を有する芳香族ポリマーについて、固体高分子電解質としての応用という視点から着目したものはあまりみられない。わずかに散見される例として、4, 4'-(2, 2, 2-トリフルオロ-1-(トリフルオロメチル)エチリデン)ビス(2-アミノフェノール)からなるポリベンズオキサゾールにおいて、ジカルボン酸成分の5~50%を3, 5-ジカルボキシフェニルホスホン酸とするポリマーが報告されており(USP5, 498, 784号公報)、溶解性の良さや複合材料としての可能性に着目しているが、燃料電池用途の固体高分子電解質としては考慮されることはなかった。実際、このポリマーはアルコール溶解性が特徴であり、メタノールを燃料とする燃料電池用の固体高分子電解質として使用することに適さないことは明白である。また、イオン伝導性も低い値しか示さないことから、燃料電池用の固体高分子電解質には適さないと言える。

【0006】一方、ポリベンズイミダゾールの優れた熱安定性は、リン酸を含浸するとさらに高くなると言う報告があり(E.J.Powersら、High Performance Polymers: Their Origin and Development, Elsevier, New York (1986), P.355)、イオン伝導機能をリン酸により引き出した高温用の燃料電池用電解質膜として報告されている(特表平11-503262, J.S.Wainwrightら、J. Electrochem. Soc., 142, L121(1995))。しかし、ポリベンズイミダゾール自体にはイオン伝導特性がないので、含浸するリン酸量が多く必要であるとともに、低分子化合物であるリン酸が徐々に流出してイオン伝導性が

時間とともに低下していくという問題があった。これに対し、ポリベンズイミダゾールにスルホン酸基を導入したポリマーに無機酸、有機酸を含有させた高分子電解質膜が報告されているが(特開2001-81294)、スルホン酸基はベンズイミダゾール環内の芳香環上や窒素元素に側鎖部として結合した形で導入されているため、十分な耐熱性を維持できるものではなかった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、耐熱性に優れたポリベンズイミダゾール系ポリマーに少量の酸化合物を含有するだけでも高温でのイオン伝導特性を長期にわたって維持することが出来る高分子電解質膜として有用な組成物を得ることにある。

【0008】

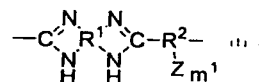
【課題を解決するための手段】本発明者らは鋭意研究を重ねた結果、特定の芳香環上にスルホン酸基および/またはホスホン酸基を有するポリベンズイミダゾール系化合物とともに無機酸および/または有機酸を含有していることを特徴とする組成物により、上記目的が達成されることを見いだすに至った。

【0009】すなわち本発明は、下記(1)~(9)により達成される。

【0010】(1)下記の式(1)で示される構成成分を含むポリベンズイミダゾール系化合物とともに無機酸および/または有機酸を含有していることを特徴とする組成物。

【0011】

【化4】



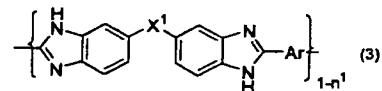
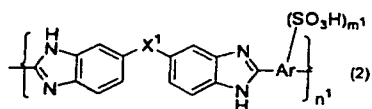
(式(1)においては、 m^1 は1から4の整数を表し、 R^1 はイミダゾール環を形成できる4価の芳香族結合ユニットを、 R^2 は2価の芳香族結合ユニットを表し、 R^1 および R^2 はいずれも芳香環の単環であっても複数の芳香環の結合体あるいは縮合環であっても良く、安定な置換基を有していても良い。 Z は、スルホン酸基および/またはホスホン酸基を表し、その一部が塩構造となっても良い。)

【0012】(2)ポリベンズイミダゾール系化合物が下記の式(2)と式(3)で示される構造で表される結合ユニットを n^1 :($1-n^1$)のモル比で構成成分として含むことを特徴とする第1の発明に記載の組成物。

【0013】

【化5】

5

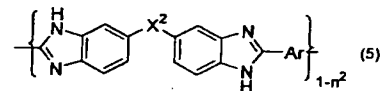
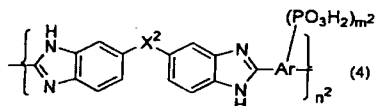


(式(2)および式(3)においては、 m^1 は1から4の整数を表し、 Ar は2価の芳香族結合ユニットを表し、 X^1 は $-\text{O}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 、 $-\text{OPhO}-$ より群から選ばれる1種以上であり、 Ph は2価の芳香族結合ユニットを表すものとする。また、モル比は、 $0.2 \leq n^1 \leq 1.0$ の式を満たす)

【0014】(3)ポリベンズイミダゾール系化合物が下記の式(4)と式(5)で示される構造で表される結合ユニットを n^2 ： $(1-n^2)$ のモル比で構成成分として含むことを特徴とする第1の発明に記載の組成物。

【0015】

【化6】



(式(4)および式(5)においては、 m^1 は1から4の整数を表し、 Ar は芳香族結合ユニットを表し、 X^2 は $-\text{O}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{OPhO}-$ より群から選ばれる1種以上であり、 Ph は2価の芳香族結合ユニットを表すものとする。また、モル比は、 $0.2 \leq n^2 \leq 1.0$ の式を満たす)

【0016】(4)無機酸および/または有機酸がリン酸、硫酸、有機スルホン酸、有機ホスホン酸系化合物から選ばれることを特徴とする第1から第3の発明のいずれかに記載の組成物。

【0017】(5)無機酸および/または有機酸の使用割合が、ポリマー中の窒素原子1モルに対して、 $0.1 \sim 5$ モルであることを特徴とする第1から第4の発明のいずれかに記載の組成物。

【0018】(6)第1から第5の発明のいずれかに記載の組成物を含有することを特徴とするイオン伝導膜。

【0019】(7)第6の発明に記載のイオン伝導膜と電極とを含有することを特徴とする複合体。

【0020】(8)第7の発明に記載の複合体を含有することを特徴とする燃料電池。

【0021】(9)第1から第5の発明のいずれかに記載の組成物を含有することを特徴とする接着剤。

【0022】

6

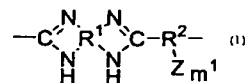
【発明の実施の形態】以下本発明について詳細に説明する。

【0023】本発明のスルホン酸基またはホスホン酸基を有するポリベンズイミダゾール系化合物とともに無機酸および/または有機酸を含有する組成物は、耐久性だけでなく、加工性やイオン伝導性などにおいても優れた性質を示す新規材料である。このような優れた性質を有するため、本発明の組成物は、燃料電池用の固体高分子電解質膜用材料として好適に使用することができる。

【0024】本発明における酸性基含有ポリベンズイミダゾール系化合物は、下記の式(1)で表される構造を含んでいることを特徴としている。

【0025】

【化7】



(式(1)においては、 m^1 は、1から4の整数を表し、 R^1 はイミダゾール環を形成できる4価の芳香族結合ユニットを、 R^2 は2価の芳香族ユニットを表し、 R^1 および R^2 はいずれも芳香環の単環であっても複数の芳香環の結合体あるいは縮合環であっても良く、安定な置換基を有していても良い。 Z は、スルホン酸基および/またはホスホン酸基を表し、その一部が塩構造となっても良い。)

【0026】上記の式(1)で示す構造を含む本発明の酸性基含有ポリベンズイミダゾール系化合物を合成する経路は特に限定されないが、通常は化合物中のイミダゾール環を形成し得る芳香族テトラミン類およびそれらの誘導体よりなる群から選ばれる一種以上の化合物と、芳香族ジカルボン酸およびその誘導体よりなる群から選ばれる一種以上の化合物との反応により合成することができる。その際、使用するジカルボン酸の中にスルホン酸基やホスホン酸基、またはそれらの塩を含有するジカルボン酸を使用することで、得られるポリアゾール中にスルホン酸基やホスホン酸基を導入することができる。スルホン酸基やホスホン酸基を含むジカルボン酸はそれぞれ一種以上組み合わせて使用することが出来るが、スルホン酸基含有ジカルボン酸とホスホン酸基含有ジカルボン酸を同時に使用することも可能である。

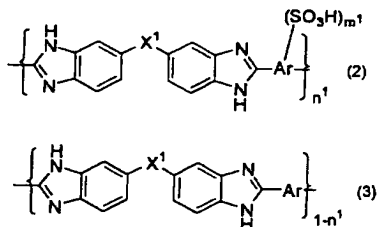
【0027】ここで、本発明のポリベンズイミダゾール系化合物の構成要素であるベンズイミダゾール系結合ユニットや、スルホン酸基および/またはホスホン酸基を有する芳香族ジカルボン酸結合ユニットや、スルホン酸基もホスホン酸基も有さない芳香族ジカルボン酸結合ユニットや、その他の結合ユニットは、ランダム重合および/または交互的重合により結合していることが好ましい。また、これらの重合形式は一種に限られず、二種以上の重合形式が同一の化合物中で並存していてもよい。

【0028】上記の式(1)で示される構成成分を含む

スルホン酸基含有ポリベンズイミダゾール系化合物のうち、下記の式(2)と(3)で示される構造で表される結合ユニットを n^1 :($1-n^1$)のモル比で構成成分として含むものが特に好ましい。

【0029】

【化8】



(式(2)および式(3)においては、 m^1 は1から4の整数を表し、Arは2価の芳香族結合ユニットを表し、 X^1 は $-O-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 、 $-OPhO-$ より群から選ばれる1種以上であり、Phは2価の芳香族結合ユニットを表すものとする。また、モル比は、 $0.2 \leq n^1 \leq 1.0$ の式を満たす)

【0030】上記の式(2)、(3)において、 m^1 が5よりも大きいと、得られるポリマーの耐水性が劣る傾向にあり、モル比 n^1 が0.2よりも小さいと、十分なイオン伝導性を示さない傾向となる。

【0031】上記の式(1)で示される構成成分を含むスルホン酸基含有ポリベンズイミダゾール系化合物を与える芳香族テトラミンの具体例としては、特に限定されるものではないが、たとえば、1, 2, 4, 5-テトラアミノベンゼン、3, 3'-ジアミノベンジジン、3, 3', 4, 4'-テトラアミノジフェニルエーテル、3, 3', 4, 4'-テトラアミノジフェニルチオエーテル、3, 3', 4, 4'-テトラアミノジフェニルスルホン、2, 2-ビス(3, 4-ジアミノフェニル)プロパン、ビス(3, 4-ジアミノフェニル)メタン、2, 2-ビス(3, 4-ジアミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、1, 4-ビス(3, 4-ジアミノフェノキシ)ベンゼン、などおよびこれらの誘導体が挙げられる。これらのうち、式(2)で表される結合ユニットを形成することができる、3, 3', 4, 4'-テトラアミノジフェニルエーテル、3, 3', 4, 4'-テトラアミノジフェニルスルホン、2, 2-ビス(3, 4-ジアミノフェニル)プロパン、2, 2-ビス(3, 4-ジアミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、1, 4-ビス(3, 4-ジアミノフェノキシ)ベンゼンおよびこれらの誘導体が特に好ましい。

【0032】これらの芳香族テトラミン類の誘導体の具体例としては、塩酸、硫酸、リン酸などの酸との塩などを挙げることができる。また、これらの化合物は単独で使用してもよいが、同時に複数使用することもできる。さらに、これらの化合物は、必要に応じて塩化す

1)や亜リン酸化合物などの公知の酸化防止剤を含んでもよい。

【0033】上述の式(1)の構造を与えるスルホン酸基含有ジカルボン酸は、芳香族系ジカルボン酸中に1個から4個のスルホン酸基を含有するものを選択することができるが、具体例としては、例えば、2, 5-ジカルボキシベンゼンスルホン酸、3, 5-ジカルボキシベンゼンスルホン酸、2, 5-ジカルボキシ-1, 4-ベンゼンジスルホン酸、4, 6-ジカルボキシ-1, 3-ベンゼンジスルホン酸、2, 2'-ジスルホ-4, 4'-ビフェニルジカルボン酸、3, 3'-ジスルホ-4, 4'-ビフェニルジカルボン酸、等のスルホン酸含有ジカルボン酸及びこれらの誘導体を挙げることができる。誘導体としては、ナトリウム、カリウムなどのアルカリ金属塩や、アンモニウム塩、アルキルアンモニウム塩などをあげることができる。スルホン酸基含有ジカルボン酸の構造は特にこれらに限定されることはない。上述の式(1)における m^1 は、1から4の整数より選ばれる。 m^1 が5以上であると、ポリマーの耐水性が低下する傾向が出てくるので好ましくない。

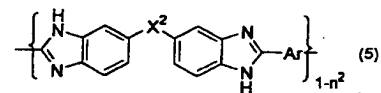
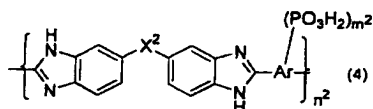
【0034】スルホン酸基含有ジカルボン酸はそれら単独だけでなく、スルホン酸基およびホスホン酸基を含有しないジカルボン酸とともに共重合の形で導入することができる。スルホン酸基含有ジカルボン酸とともに使用できるジカルボン酸例としては、テレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ジフェニルエーテルジカルボン酸、ジフェニルスルホンジカルボン酸、ビフェニルジカルボン酸、ターフェニルジカルボン酸、2, 2-ビス(4-カルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン等ポリエステル原料として報告されている一般的なジカルボン酸を使用することができ、ここで例示したもの

【0035】スルホン酸基を含有するジカルボン酸の純度は特に制限されるものではないが、98%以上が好ましく、99%以上がより好ましい。スルホン酸基を含有するジカルボン酸を原料として重合されたポリイミダゾールは、スルホン酸基を含有しないジカルボン酸を用いた場合に比べて、重合度が低くなる傾向が見られるため、スルホン酸基を含有するジカルボン酸はできるだけ純度が高いものを用いることが好ましい。スルホン酸基含有ジカルボン酸とともにスルホン酸基を含有しないジカルボン酸を使用する場合、スルホン酸基含有ジカルボン酸を全ジカルボン酸中の20モル%以上とすることでスルホン酸の効果を明確にすることができる。スルホン酸のきわだった効果を引き出すためには、50モル%以上であることがさらに好ましい。スルホン酸基を有する芳香族ジカルボン酸の含有率が20モル%未満の場合には、本発明のポリベンズイミダゾール系化合物の導電率が低下して固体高分子電解質の材料として適さないものとなる傾向がある。

【0036】上記の式(1)で示される構成成分を含むホスホン酸基含有ポリベンズイミダゾール系化合物としては、下記の式(4)と式(5)で示される構造で表される結合ユニットを n^2 :($1-n^2$)のモル比で構成成分として含むものが特に好ましい。

【0037】

【化9】



(式(4)および式(5)においては、 m^1 は1から4の整数を表し、Arは芳香族結合ユニットを表し、 X^2 は-O-、-SO₂-、-S-、-CH₂-、-OPhO-より群から選ばれる1種以上であり、Phは2価の芳香族結合ユニットを表すものとする。また、モル比は、 $0.2 \leq n^2 \leq 1.0$ の式を満たす)

【0038】上記の式(4)、(5)において、 m^2 が5よりも大きいと、得られるポリマーの耐水性が劣る傾向にあり、モル比 n^2 が0.2よりも小さいと、十分なイオン伝導性を示さない傾向となる。

【0039】上記の式(1)で示されるホスホン酸基含有ポリイミダゾールを与える芳香族テトラミンの具体例としては、特に限定されるものではないが、たとえば、1, 2, 4, 5-テトラアミノベンゼン、3, 3'-ジアミノベンジジン、3, 3', 4, 4'-テトラアミノジフェニルエーテル、3, 3', 4, 4'-テトラアミノジフェニルチオエーテル、3, 3', 4, 4'-テトラアミノジフェニルスルホン、2, 2-ビス(3, 4-ジアミノフェニル)プロパン、ビス(3, 4-ジアミノフェニル)メタン、2, 2-ビス(3, 4-ジアミノフェノキシ)ベンゼン、などおよびこれらの誘導体が挙げられる。これらのうち、上記の式(4)で表される結合ユニットを形成することが出来る、3, 3', 4, 4'-テトラアミノジフェニルエーテル、3, 3', 4, 4'-テトラアミノジフェニルスルホン、3, 3', 4, 4'-テトラアミノジフェニルチオエーテル、ビス(3, 4-ジアミノフェニル)メタン、1, 4-ビス(3, 4-ジアミノフェノキシ)ベンゼンおよびこれらの誘導体が特に好ましい。

【0040】これらの芳香族テトラミン類の誘導体の具体例としては、塩酸、硫酸、リン酸などの酸との塩などを挙げることができる。また、これらの化合物は単独で使用してもよいが、同時に複数使用することもできる。さらに、これらの化合物は、必要に応じて塩化すず(I I)や亜リン酸化合物などの公知の酸化防止剤を含んで

いてもよい。

【0041】上記の式(1)で示されるホスホン酸基を有するポリベンズイミダゾール系化合物を合成する際に用いるホスホン酸基を有する芳香族ジカルボン酸およびその誘導体としては、特に限定されるものではなく、芳香族ジカルボン酸骨格中に1個から4個のホスホン酸基を有する化合物を好適に使用することができる。具体例としては、2, 5-ジカルボキシフェニルホスホン酸、3, 5-ジカルボキシフェニルホスホン酸、2, 5-ビスホスホノテレフタル酸、などのホスホン酸基を有する芳香族ジカルボン酸およびこれらの誘導体を挙げることができる。芳香族ジカルボン酸骨格中に5個以上のホスホン酸基を有すると、ポリマーの耐水性が低下する傾向が出てくるので好ましくない。

【0042】ここで、これらのホスホン酸基を有する芳香族ジカルボン酸のホスホン酸誘導体としては、ナトリウム、カリウムなどのアルカリ金属塩や、アンモニウム塩、アルキルアンモニウム塩などをあげることができる。また、これらの化合物は単独で使用してもよいが、同時に複数使用することもできる。さらに、これらの化合物は、必要に応じて塩化すず(I I)や亜リン酸化合物などの公知の酸化防止剤を含んでいてもよい。

【0043】そして、ホスホン酸基を有する芳香族ジカルボン酸の構造はこれらに限定されることはないが、ここに示したようなフェニルホスホン酸基型のホスホン酸基を有する芳香族ジカルボン酸が好ましい。

【0044】本発明のポリベンズイミダゾール系化合物の合成に用いる、ホスホン酸基を有する芳香族ジカルボン酸の純度は特に限定されるものではないが、97%以上が好ましく、98%以上がより好ましい。ホスホン酸基を有する芳香族ジカルボン酸を原料として重合されたポリベンズイミダゾール系化合物は、スルホン酸基およびホスホン酸基を有さない芳香族ジカルボン酸を原料として用いた場合に比べて、重合度が低くなる傾向が見られるため、ホスホン酸基を有する芳香族ジカルボン酸はできるだけ純度が高いものを用いることが好ましい。すなわち、芳香族ジカルボン酸の純度が97%未満の場合には、得られるポリベンズイミダゾール系化合物の重合度が低下して固体高分子電解質の材料として適さないものとなる傾向がある。

【0045】上記のホスホン酸基を有する芳香族ジカルボン酸はそれら単独だけで使用してもよいが、スルホン酸基およびホスホン酸基を含有しない芳香族ジカルボン酸とともに共重合反応することにより、本発明のホスホン酸基を有するポリベンズイミダゾール系化合物の合成に用いてもよい。ホスホン酸基を有する芳香族ジカルボン酸とともに使用できるスルホン酸基およびホスホン酸基を有さない芳香族ジカルボン酸としては、特に限定されるものではないが、たとえば、テレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ジフェニルエーテル

ジカルボン酸、ジフェニルスルホンジカルボン酸、ビフェニルジカルボン酸、ターフェニルジカルボン酸、2,2-ビス(4-カルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパンなどのポリエステル原料として報告されている一般的な芳香族ジカルボン酸を使用することができる。

【0046】また、これらの化合物は単独で使用してもよいが、同時に複数使用することもできる。さらに、これらの化合物は、必要に応じて塩化すず(II)や亜リン酸化合物などの公知の酸化防止剤を含んでいてもよい。

【0047】本発明のポリベンズイミダゾール系化合物の合成において、ホスホン酸基を有する芳香族ジカルボン酸とともにスルホン酸基およびホスホン酸基を有さない芳香族ジカルボン酸を使用する場合、全芳香族ジカルボン酸中におけるホスホン酸基を有する芳香族ジカルボン酸の含有率を20モル%以上となるように配合することで、本発明のポリベンズイミダゾール系化合物がホスホン酸基を有することによる優れた効果を明確にすることができる。また、本発明のポリベンズイミダゾール系化合物がホスホン酸基を有することによるきわだった効果を引き出すためには、ホスホン酸基を有する芳香族ジカルボン酸の含有率を50モル%以上となるように配合することがさらに好ましい。ホスホン酸基を有する芳香族ジカルボン酸の含有率が20モル%未満の場合には、本発明のポリベンズイミダゾール系化合物の導電率が低下して固体高分子電解質の材料として適さないものとなる傾向がある。

【0048】ここで、上記のスルホン酸基を有する芳香族ジカルボン酸およびホスホン酸基を有する芳香族ジカルボン酸は、それら単独だけで使用してもよいが、両者を共重合反応することにより、本発明のスルホン酸基および/またはホスホン酸基を有するポリベンズイミダゾール系化合物の合成に用いてもよい。

【0049】また、このとき、上記のスルホン酸基を有する芳香族ジカルボン酸およびホスホン酸基を有する芳香族ジカルボン酸は、それらのみで混合使用してもよいが、スルホン酸基およびホスホン酸基を含有しない芳香族ジカルボン酸とともに共重合反応することにより、本発明のスルホン酸基および/またはホスホン酸基を有するポリベンズイミダゾール系化合物を合成しても良い。

【0050】上述の芳香族テトラミン類およびそれらの誘導体よりなる群から選ばれる一種以上の化合物と、芳香族ジカルボン酸およびその誘導体よりなる群から選ばれる一種以上の化合物とを用いて、スルホン酸基および/またはホスホン酸基を有するポリベンズイミダゾール系化合物を合成する方法は、特に限定されるものではないが、たとえば、J.F.Wolfe, Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, 2nd Ed., Vol.11, P.601(1988)に記載されるようなポリリン酸を溶媒とする脱水、環化重合により合成することができる。また、ポリリン

酸のかわりにメタンスルホン酸/五酸化リン混合溶媒系を用いた同様の機構による重合を適用することもできる。なお、熱安定性の高いポリベンズイミダゾール系化合物を合成するには、一般によく使用されるポリリン酸を用いた重合が好ましい。

【0051】さらに、本発明のポリベンズイミダゾール系化合物を得るには、たとえば、適当な有機溶媒中や混合原料モノマー融体の形での反応でポリアミド構造などを有する前駆体ポリマーを合成しておき、その後の適当な熱処理などによる環化反応で目的のポリベンズイミダゾール構造に変換する方法なども使用することができる。

【0052】また、本発明のポリベンズイミダゾール系化合物を合成する際の反応時間は、個々の原料モノマーの組み合わせにより最適な反応時間があるので一概には規定できないが、従来報告されているような長時間をかけた反応では、スルホン酸基および/またはホスホン酸基を有する芳香族ジカルボン酸などの原料モノマーを含む系では、得られたポリベンズイミダゾール系化合物の熱安定性が低下してしまう場合もあり、この場合には反応時間を本発明の効果の得られる範囲で短くすることが好ましい。このように反応時間を短くすることにより、スルホン酸基および/またはホスホン酸基を有するポリベンズイミダゾール系化合物も熱安定性の高い状態で得ることができる。

【0053】そして、本発明のポリベンズイミダゾール系化合物を合成する際の反応温度は、個々の原料モノマーの組み合わせにより最適な反応温度があるので一概には規定できないが、従来報告されているような高温による反応では、スルホン酸基および/またはホスホン酸基を有する芳香族ジカルボン酸などの原料モノマーを含む系では、得られたポリベンズイミダゾール系化合物へのスルホン酸基および/またはホスホン酸基の導入量の制御が不能となる場合もあり、この場合には反応温度を本発明の効果の得られる範囲で低くすることが好ましい。このように反応温度を低くすることにより、酸性基の量が多いポリベンズイミダゾール系化合物の合成においてもスルホン酸基および/またはホスホン酸基の導入量の制御を可能とすることができる。

【0054】また、本発明のポリベンズイミダゾール系化合物の合成後においては繰り返し単位を構成することになる原料モノマーが複数の種類からなる場合には、該繰り返し単位同士はランダム重合および/または交互的重合により結合していることで、高分子電解質膜の材料として安定した性能を示す特徴を持つ。ここで、本発明のポリベンズイミダゾール系化合物をランダム重合および/または交互的重合の重合形式により合成するには、すべてのモノマー原料を重合初期から当量性を合わせた配合割合で仕込んでおく方法で作ることが好ましい。

【0055】なお、ポリベンズイミダゾール系化合物を

ランダム重合や交互的重合ではなくブロック重合により合成することもできるが、その際には、当量性をずらした配合割合のモノマー原料の仕込み条件で第一成分のオリゴマーを合成し、さらにモノマー原料を追加して第二成分も含めて当量性が合う形に配合割合を調整した上で重合を行なうことが好ましい。

【0056】本発明のスルホン酸基および／またはホスホン酸基を有するポリベンズイミダゾール系化合物の分子量は、特に限定されるものではないが、1,000以上であることが好ましく、3,000以上であればより好ましい。また、この分子量は1,000,000以下であることが好ましく、200,000以下であればより好ましい。この分子量が1,000未満の場合には、粘度の低下によりポリベンズイミダゾール系化合物から良好な性質を備えた成形物を得ることが困難となる。また、この分子量が1,000,000を超えると粘度の上昇によりポリベンズイミダゾール系化合物を成形することが困難になる。また、本発明のスルホン酸基および／またはホスホン酸基を有するポリベンズイミダゾール系化合物の分子量は、実質的には濃硫酸中で測定した場合の対数粘度で評価することができる。そして、この対数粘度は0.25以上であることが好ましく、特に0.40以上であればより好ましい。また、この対数粘度は10以下であることが好ましく、特に8以下であればより好ましい。この対数粘度が0.25未満の場合には、粘度の低下によりポリベンズイミダゾール系化合物から良好な性質を備えた成形物を得ることが困難となる。また、この分子量が10を超えると粘度の上昇によりポリベンズイミダゾール系化合物を成形することが困難になる。

【0057】本発明におけるポリベンズイミダゾール系化合物とともに使用される無機酸としては、リン酸、ポリリン酸、硫酸、硝酸、フッ酸、塩酸、臭化水素酸およびそれらの誘導体を使用される。本発明におけるポリベンズイミダゾール系化合物とともに使用される有機酸としては、有機スルホン酸、有機ホスホン酸が使用される。有機スルホン酸の具体的な例としては、メタンスルホン酸、エタンスルホン酸、ヘキサンスルホン酸、オクチルスルホン酸、ドデシルスルホン酸、セチルスルホン酸、スルホコハク酸、スルホグルタル酸、スルホアジピン酸、スルホピメリン酸、スルホスベリン酸、スルホアゼライン酸、スルホセバシン酸を始めとするアルキルスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、ペンタフルオロエタンスルホン酸、ヘプタフルオロプロピルスルホン酸、等のパーフルオロアルキルスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、1,3-ベンゼンジスルホン酸、トルエンスルホン酸、オクチルベンゼンスルホン酸、2-メチル-5-イソプロピルベンゼンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、ジニルナフタレンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸、クロロベンゼンスルホン酸、フェノ

ールスルホン酸、トリクロロベンゼンスルホン酸、ニトロトルエンスルホン酸、ニトロベンゼンスルホン酸、スルホ安息香酸、等の芳香族スルホン酸、およびこれらの誘導体を挙げることができるが、これらに限定されことなく各種構造の有機スルホン酸を使用することが出来る。有機ホスホン酸の具体的な例としては、フェニルホスホン酸、1,3-ジカルボキシフェニルホスホン酸等の芳香族系ホスホン酸、1-ヒドロキシエタン-1,1-ジホスホン酸等の脂肪族系ホスホン酸、およびこれらの誘導体を挙げることができるが、これらに限定されことなく各種構造の有機ホスホン酸を使用することが出来る。

【0058】本発明の無機酸および／または有機酸は、本発明のポリベンズイミダゾール系化合物とともに混合して使用されるが、その使用割合はポリベンズイミダゾール系化合物中の窒素原子1モルに対して、無機酸および／または有機酸が0.1~5モルである場合に、特に優れたイオン伝導特性を長期にわたって維持する特性を示す。0.1モルより使用割合が少ない場合は、イオン伝導度が十分に高い値を示さない傾向が現れ始め、5モルより使用割合が多い場合には、長期使用に伴いイオン伝導度の低下する割合が多くなる傾向が現れ始める。

【0059】本発明のポリベンズイミダゾール系化合物と無機酸および／または有機酸を含有する組成物を得るには、本発明のポリベンズイミダゾール系化合物から各種成形物を作製する際に、本発明の無機酸および／または有機酸を混合させておく方法がある。例えば、本発明のスルホン酸基および／またはホスホン酸基含有ポリアゾール化合物は、重合溶液、単離したポリマー、および再溶解させたポリマー溶液等から押し出し、紡糸、圧延、キャストなど任意の方法で繊維やフィルムに成形することができるが、この際に溶液やポリマーに本発明の無機酸および／または有機酸を混合しておくことで、本発明の組成物を成形物として得ることが出来る。これらの成形過程の中では、適当な溶媒に溶解した溶液から成形することが好ましい。溶解する溶媒としては、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチル-2-ピロリドン、ヘキサメチルホスホンアミドなど非プロトン極性溶媒や、ポリリン酸、メタンスルホン酸、硫酸、トリフルオロ酢酸などの強酸から適切なものを選ぶことができるがこれらに限定されるものではない。これらのうち、特に有機溶媒系から成形することが好ましい。これらの溶媒は、可能な範囲で複数を混合して使用してもよい。また、溶解性を向上させる手段として、臭化リチウム、塩化リチウム、塩化アルミニウムなどのルイス酸を有機溶媒に添加したものを溶媒としてもよい。溶液中のポリマー濃度は0.1~50重量%の範囲であることが好ましい。低すぎると成形性が悪化し、高すぎると加工性が悪化する。

【0060】溶液から成形体を得る方法は公知の方法を用いることができる。例えば加熱、減圧乾燥、ポリマーを溶解する溶媒と混和できるポリマー非溶媒への浸漬などによって、溶媒を除去しスルホン酸基および／またはホスホン酸基含有ポリアゾールの成形体を得ることができる。溶媒が有機溶媒の場合は、加熱又は減圧乾燥で溶媒を留去させることが好ましい。溶媒が強酸の場合には、水、メタノール、アセトンなどに浸漬することが好ましい。この際、必要に応じて他のポリマーと複合された形で繊維やフィルムに成形することもできる。

【0061】本発明のポリベンズイミダゾール系化合物と複合化できるポリマーとしては、例えばポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレートなどのポリエステル類、ナイロン6、ナイロン6, 6、ナイロン6, 10、ナイロン12などのポリアミド類、ポリメチルメタクリレート、ポリメタクリル酸エステル類、ポリメチルアクリレート、ポリアクリル酸エステル類などのアクリレート系樹脂、ポリアクリル酸系樹脂、ポリメタクリル酸系樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレンやジエン系ポリマーを含む各種ポリオレフィン、ポリウレタン系樹脂、酢酸セルロース、エチルセルロースなどのセルロース系樹脂、ポリアリレート、アラミド、ポリカーボネート、ポリフェニレンスルフィド、ポリフェニレンオキシド、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルイミド、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリベンズオキサゾール、ポリベンズチアゾールなどの芳香族系ポリマー、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ノボラック樹脂、ベンゾオキサジン樹脂などの熱硬化性樹脂等、特に制限はない。これらのポリマー中に、スルホン酸基やホスホン酸基などのイオン性基が含まれていることも、イオン伝導特性を高くするためには好ましい。これらのポリマーとの樹脂組成物として使用する場合には、本発明のポリベンズイミダゾール系化合物は、樹脂組成物全体の50重量%以上100重量%未満含まれていることが好ましい。より好ましくは70重量%以上100重量%未満である。本発明のアルコキシスルホン酸基含有ポリアリーレンエーテル系化合物の含有量が樹脂組成物全体の50重量%未満の場合には、この樹脂組成物を含むイオン伝導膜は良好なイオン伝導性が得られない傾向にあり、また、酸性基を含有するユニットが非連続相となり伝導するイオンの移動度が低下する傾向にある。なお、本発明の組成物は、必要に応じて、例えば酸化防止剤、熱安定剤、滑剤、粘着付与剤、可塑剤、架橋剤、粘度調整剤、静電気防止剤、抗菌剤、消泡剤、分散剤、重合禁止剤、などの各種添加剤を含んでいても良い。

【0062】本発明の酸性基含有ポリベンズイミダゾール化合物を主成分とする膜を成形する好ましい方法は、溶液からのキャストである。キャストした溶液から前記

のように溶媒を除去してスルホン酸基および／またはホスホン酸基含有ポリベンズイミダゾールの膜を得ることができるが、この際に本発明の無機酸および／または有機酸を混合させておくことができる。溶媒の除去は、乾燥することが膜の均一性からは好ましい。また、ポリマーや溶媒の分解や変質をさけるため、減圧下でできるだけ低い温度で乾燥することが好ましい。キャストする基板には、ガラス板やポリテトラフルオロエチレン板などを用いることができる。溶液の粘度が高い場合には、基板や溶液を加熱して高温でキャストすると溶液の粘度が低下して容易にキャストすることができる。キャストする際の溶液の厚みは特に制限されないが、10~1000 μm であることが好ましい。薄すぎると膜としての形態を保てなくなり、厚すぎると不均一な膜ができやすくなる。より好ましくは100~500 μm である。溶液のキャスト厚を制御する方法は公知の方法を用いることができる。例えば、アプリケーションター、ドクターブレードなどを用いて一定の厚みにしたり、ガラスシャーレなどを用いてキャスト面積を一定にして溶液の量や濃度で厚みを制御することができる。キャストした溶液は、溶媒の除去速度を調整することでより均一な膜を得ることができる。例えば、加熱する場合には最初の段階では低温にして蒸発速度を下げたりすることができる。また、水などの非溶媒に浸漬する場合には、溶液を空气中や不活性ガス中に適当な時間放置しておくなどしてポリマーの凝固速度を調整することができる。本発明の膜は目的に応じて任意の膜厚にすることができるが、イオン伝導性の面からはできるだけ薄いことが好ましい。具体的には200 μm 以下であることが好ましく、50 μm 以下であることがさらに好ましく、20 μm 以下であることが最も好ましい。

【0063】本発明のポリベンズイミダゾール系化合物と無機酸および／または有機酸を含有する組成物を得るには、上記で紹介した成形法において無機酸および／または有機酸を加えないで、まず成形物を作製しておき、成形物として無機酸および／または有機酸をその中に含浸させる方法を採用することもできる。これらは、一般に無機酸および／または有機酸を水、アルコールなどを始めとする適当な溶媒に溶かしておき、その中へ成形物を適切な時間浸漬することで含浸を進めることができ、含浸後溶媒を留去することなどで除くことにより、本発明のポリベンズイミダゾール系化合物と無機酸および／または有機酸を含有する組成物とすることが出来る。

【0064】本発明のスルホン酸基および／またはホスホン酸基含有ポリベンズイミダゾール系ポリマーと無機酸および／または有機酸を含有する組成物は、高温でのイオン伝導性に優れており、フィルム、膜状にして燃料電池などのイオン交換膜として使用するのに適しているとともに、長期にわたって良好なイオン伝導率を保つ。さらに、本発明のポリマー構造を主成分にすることによ

り、本発明のイオン交換膜と電極との接合体を作製するときのバインダー樹脂等の塗料として利用することもできる。

【0065】

【実施例】以下本発明を実施例を用いて具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されることはない。なお、各種測定は次のように行った。

溶液粘度：ポリマー粉末を0.5g/dlの濃度で濃硫酸に溶解し、30℃の恒温槽中でオストワルド粘度計を用いて粘度測定を行い、対数粘度 $[\ln(ta/tb)]/c$ で評価した（ ta は試料溶液の落下秒数、 tb は溶媒のみの落下秒数、 c はポリマー濃度）。

イオン伝導性測定：自作測定用プローブ（ポリテトラフロエチレン製）上で短冊状膜試料の表面に白金線（直径：0.2mm）を押しあて、80℃95%RHの恒温・恒温オープン（株式会社ナガノ科学機械製作所、LH-20-01）中に試料を保持し、白金線間のインピーダンスをSOLARTRON社1250FREQUENCY RESPONSE ANALYSERにより測定した。極間距離を変化させて測定し、極間距離とC-Cプロットから見積もられる抵抗測定値をプロットした勾配から以下の式により膜と白金線間の接触抵抗をキャンセルした導電率を算出した。

導電率 $[S/cm] = 1 / \text{膜幅}[cm] \times \text{膜厚}[cm] \times \text{抵抗極間勾配}[Q/cm]$

ポリマー対数粘度：ポリマー濃度0.5g/dlの硫酸溶液について、オストワルド粘度計を用いて30℃で測定した。

【0066】実施例1

3, 3', 4, 4'-テトラアミノジフェニルスルホン（略号：TAS）1.500g（ 5.389×10^{-3} mole）、2, 5-ジ

カルボキシベンゼンスルホン酸モノナトリウム（略号：STA、純度99%）1.445g（ 5.389×10^{-3} mole）、ポリリン酸（五酸化リン含量75%）20.48g、五酸化リン16.41gを重合容器に量り取る。窒素を流し、オイルバス上ゆっくり攪拌しながら100℃まで昇温する。100℃で1時間保持した後、150℃に昇温して1時間、200℃に昇温して4時間重合した。重合終了後放冷し、水を加えて重合物を取り出し、家庭用ミキサーを用いてpH試験紙中性になるまで水洗を繰り返した。得られたポリマーは80℃で終夜減圧乾燥した。ポリマーの対数粘度は、1.55を示した。得られたポリマー400mgとNMP4mlを攪拌しながら、オイルバス上で170℃に加熱して溶解させた。この溶液へ、フェニルホスホン酸280mgを混合し、ホットプレート上で、ガラス板上に約200 μ m厚に流延し、NMPを蒸発させた。フィルムをガラス板からはがし、80℃終夜減圧乾燥してイオン伝導性測定用フィルムを作製した。80℃95%RHにおけるイオン伝導度は0.003S/cmを示した。本フィルムを200℃オープン中で1週間放置した後、再度イオン伝導度を測定したところ、0.0029S/cmと、初期測定結果と変わらない値を示した。

【0067】実施例2

実施例1において、加えるフェニルホスホン酸の量を変えてイオン伝導性測定用フィルムを作製して評価を行った。結果を表1に示す。

【0068】比較例1

実施例1において、フェニルホスホン酸を加えないで評価を行った。結果を表1に示す。

【0069】

【表1】

	ポリマー (mg)	フェニル ホス ホン酸 (mg)	ポリマー中窒 素に対するフ ェニルホスホ ン酸モル比	初期導電率 (S/cm)	熱履歴後 導電率 (S/cm)
比較例1	400	0	0	1.9×10^{-4}	1.9×10^{-4}
実施例2	400	16	0.1	2.4×10^{-4}	2.5×10^{-4}
実施例2	400	80	0.5	1.1×10^{-3}	0.9×10^{-3}
実施例2	400	160	1	2.4×10^{-3}	2.1×10^{-3}
実施例1	400	280	2	3.0×10^{-3}	2.9×10^{-3}

【0070】実施例3

比較例1で作製したフィルムを、85%リン酸水溶液に5時間浸漬後、メタノールで洗浄し、80℃で減圧乾燥したところ、ポリマー中の窒素原子あたり1.4個のリン酸が含浸されたフィルムを得ることが出来た。このフィルムの80℃95%RHにおけるイオン伝導度は0.0051S/cmを示した。本フィルムを200℃オープン中で1週間放置した後、再度イオン伝導度を測定したところ、0.0047S/cmと、初期測定結果と変わらない値を示した。

【0071】実施例4

略称：TAS 1.830g（ 6.575×10^{-3} mol

に相当）、3, 5-ジカルボキシフェニルホスホン酸（略称：DCP、純度98%）1.068g（ 4.340×10^{-3} molに相当）、テレフタル酸0.371g（ 2.236×10^{-3} molに相当）、（ポリリン酸（五酸化リン含量75質量%）20.48g、五酸化リン16.41gを重合容器に量り取った。次いで、重合容器中に窒素を流し、オイルバス上でゆっくり攪拌しながら110℃まで昇温した。その後、110℃で1時間保持した後、150℃に昇温して1時間、200℃に昇温して5時間重合した。重合終了後、放冷し、水を加えて重合物を取り出し、家庭用ミキサーを用いてpH試験紙が中性になるまで水洗を繰り返してポリマーを得た。

得られたポリマーは80℃で終夜減圧乾燥した。ポリマーの対数粘度は、1.55を示した。実施例3と同様に、作製フィルムにリン酸を含浸させたところ、ポリマー中の窒素原子あたり1.9個のリン酸が含浸されたフィルムを得ることが出来た。このフィルムの80℃95%RHにおけるイオン伝導度は0.0016S/cmを示した。本フィルムを200℃オープン中で1週間放置した後、再度イオン伝導度を測定したところ、0.0014S/cmと、初期測定結果と変わらない値を示した。

【0072】実施例1で得られたポリマーである、スルホン化ポリベンズイミダゾール系化合物0.4gを、フェニルホスホン酸0.14gとともにNMP5mlに溶解した。この溶液に白金担持量が20% (w/w) であるカーボンブラック（粒子径：20から30nm）0.72gを均一になるように混合分散することによってペーストを調整した。次いで、得られたペーストをスクリ

ーン印刷によって実施例1で作製した固体高分子電解質膜の一方の面に塗布し、減圧乾燥した。そして、固体高分子電解質膜のもう一方の面にも同様にペーストを塗布し、減圧乾燥した。得られた固体高分子電解質膜/電極触媒層の複合体の白金担持量は0.5mg/cm²であった。また、この固体高分子電解質膜/電極触媒層の複合体の導電率を測定したところ1.3×10⁻⁵S/cmであった。

【0073】

- 10 【発明の効果】本発明の組成物は、高温でのイオン伝導性に優れており、フィルム、膜状にして燃料電池などのイオン交換膜として使用するのに適しているとともに、高温での安定性が高く、長期にわたって良好なイオン伝導率を保つ。さらに、本発明のポリマー構造を主成分にすることにより、本発明のイオン交換膜と電極との接合体を作製するときのバインダー樹脂等の塗料として利用することもできる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁷

識別記号

C09J 11/00
179/04
H01B 1/06
H01M 8/02
// H01M 8/10

F I

タームコード (参考)

C09J 11/00
179/04
H01B 1/06
H01M 8/02
8/10

A
A
P

Fターム(参考) 4J002 CN021 DG046 DH026 EV236
EW126 GQ00
4J040 EH021 GA25 HA256 HA286
HD13 HD23 LA07 LA08 LA09
NA19
5G301 CA30 CD01
5H026 AA06 CX05 EE18 HH05